Nº D'ENREGISTREMENT
AU C. N. R. S.
A. O. 1370

# ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

# *LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES*

présentée

*A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS*

par

Anne-Marie DIAMY

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

*Sujet de la Thèse :*

"Analyse thermique d'une réaction de combustion"

*soutenue le 27 Avril 1967 devant la Commission d'Examen*

*MM. LAFFITTE* Président
*AMIEL*, *BEN-AÏM* } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0038

# N° 239. — Analyse thermique d'une réaction de combustion.

## I. Étude expérimentale,

par Anne-Marie Diamy (*), Roger Ben-Aïm et Paul Laffitte.

*(Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*
*(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06-Nice.)*

(*Manuscrit reçu le* 29.12.66.)

L'étude de l'oxydation de basse température du *n*-pentane dans l'oxygène a été réalisée en suivant l'évolution de la température du milieu réactionnel, en fonction du temps, à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel dont on peut faire varier aisément la position de la soudure le long d'un diamètre du réacteur sphérique. Il a été ainsi possible de mesurer l'élévation de température maximale atteinte par la réaction lente ($\Delta T_M$) et l'élévation de température critique conduisant à l'explosion froide($\Delta T_{cr}$) et de mettre en évidence l'existence d'un gradient de température à l'intérieur du réacteur.

L'addition de diluants inertes (He, Ar, $N_2$, $CO_2$) au mélange combustible-comburant a permis d'étudier l'influence des propriétés thermiques du milieu réactionnel sur la réaction lente et la condition critique thermique de l'explosion froide.

### Introduction.

Dans les systèmes chimiques en évolution, par suite des variations d'énergie produites par la réaction elle-même, la température du milieu varie. La loi cinétique se trouve donc modifiée puisque la vitesse d'une réaction chimique est une fonction de la température. Dans le cas d'une réaction exothermique dont la vitesse obéit à la loi d'Arrhénius le dégagement de chaleur provoque une autoaccélération du mécanisme; c'est cet effet accélérateur qui est à la base de la théorie thermique des explosions (1, 2).

Cet aspect énergétique du processus réactionnel n'a été, en général, qu'assez peu abordé dans le cas de la combustion de basse température des hydrocarbures, la plupart des études relatives à ce sujet ayant été envisagées du seul point de vue de la théorie des réactions en chaînes ramifiées isothermes de Semenov (2). Cependant, plusieurs auteurs dont : Downs, Street et Wheeler (3), Burgess et Robb (4), Affens, Johnson et Carhart (5, 6), Ben-Aïm (7) et Meguerian (8) ont mis en évidence que les réactions d'oxydation se développaient de façon non isotherme. Il est donc possible d'étudier les phénomènes de combustion à partir du dégagement de chaleur qu'ils produisent en mesurant les variations de la température au sein du milieu réactionnel en fonction du temps.

Jusqu'à présent les mesures de température dans les systèmes gazeux en combustion ont surtout été réalisées dans le but de déterminer des températures d'autoinflammation et des températures de flammes. Les méthodes utilisées sont alors de trois sortes (9) :

Les thermomètres : thermomètres à résistance et thermocouples. Le thermocouple le plus souvent employé est celui constitué de platine et de platine rhodié; il est la plupart du temps gainé de manière à éviter les effets catalytiques;

Les méthodes optiques : pyrométrie, emploi du renversement d'une raie d'un spectre, la raie D du sodium par exemple, ionisation de flammes, etc.;

Les méthodes basées sur la mesure des propriétés du milieu gazeux : densité, indice de réfraction, vitesse du son, etc.

La première catégorie de méthodes convient aussi à l'étude de la réaction lente et de l'explosion des hydrocarbures.

En effet, le thermomètre à résistance a été utilisé par Downs, Street et Wheeler (3) qui, en 1953, ont décelé à l'aide d'un fil de nickel des flammes froides dans un moteur à explosion. Vanpee (10, 11, 12) en 1953 et 1955, a employé un fil de tungstène, puis un fil de platine enrobé d'une gaine de quartz, pour déterminer les températures critiques d'explosion du formaldéhyde dans l'oxygène. Ensuite, Burgess et Robb (4) en 1958 et Ben-Aïm (7) en 1960, avec un fil de platine, ont étudié l'oxydation de différents hydrocarbures. Les premiers ont calculé la vitesse de l'oxydation photosensibilisée par le mercure de six hydrocarbures (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, isobutane, cyclohexane, cumène) à partir de l'élévation de température du milieux gazeux. Ben-Aïm a mesuré l'élévation de température critique d'explosion du *n*-pentane.

L'emploi d'un thermomètre à résistance présente l'inconvénient de ne donner qu'une valeur moyenne de l'augmentation de température le long d'un axe du réacteur alors que le thermocouple en donne une valeur exacte en un point précis de celui-ci.

C'est avec un thermocouple que Johnson, Crellin et Carhart (13) ont étudié les flammes froides de plusieurs combustibles. Ils ont ainsi montré que la réaction précédant l'explosion froide ou normale libérait de la chaleur.

En 1954, Knox et Norrish (14) se sont servis d'un thermocouple cuivre-constantan entouré d'un capillaire de verre pour mesurer les températures de flammes froides du propane.

Bussert (15), en 1962, a déterminé à partir de profils thermiques [$\Delta T = f(T)$] les différents domaines de combustion de quelques hydrocarbures, c'est-à-dire domaines de réaction lente, de flammes froides et de flammes normales.

Puis Meguerian (8), en 1963, a établi les profils thermiques de flammes froides de l'isooctane avec un thermocouple chromel-alumel et a mis en évidence que la réaction

(*) Ce mémoire représente une partie de la thèse de Mlle A.-M. Diamy.

exothermique commençait dès l'introduction des gaz dans le réacteur, avant l'apparition de la flamme.

Ces dernières études ont été réalisées en régime dynamique. Il semble qu'en régime statique la méthode consistant à suivre les variations de température ait été moins employée, sans doute à cause des difficultés de réalisation pratique.

Mais, Robb et Shahin (16) ont mis au point en 1958 un dispositif permettant d'étudier l'oxydation du cyclohexène dans un appareil statique, par l'intermédiaire d'un thermocouple. Ils ont pu mesurer ainsi des vitesses de réaction à partir des courbes température-temps.

En 1960, Affens, Johnson et Carhart (5, 6), ont mesuré à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel l'élévation de température critique conduisant à l'explosion, sans d'ailleurs faire de distinction entre flamme froide et flamme normale.

Enfin, en 1965, Bonner et Tipper (17) ainsi que Zeelenberg et de Bruijn (18) ont ajouté à plusieurs autres méthodes d'étude de l'oxydation du cyclohexane, les enregistrements de température.

Le thermocouple a aussi été utilisé par l'école russe [Semenov (19) : p. 187].

Il ressort de cette étude des différents systèmes permettant de suivre l'évolution de la température de gaz en combustion que la méthode semble bien appropriée à de telles réactions. De plus il apparaît que le thermocouple chromel-alumel est le mieux adapté : en effet, il peut être utilisé sans gaine car il ne présente pas d'effets catalytiques comme l'ont affirmé Affens, Johnson et Carhart (5) et comme le montre l'étude d'Olsen (20). Cela facilite donc la réalisation du dispositif expérimental. Pour effectuer notre travail nous avons adopté ce thermocouple.

Les réactions d'oxydation ont suscité depuis longtemps de très nombreuses études et elles font encore à l'heure actuelle l'objet de nombreux travaux. Mais, leur complexité rend difficile une connaissance approfondie et complète de leur mécanisme; cette complexité explique aussi les divergences que l'on rencontre dans la littérature quant à l'interprétation des résultats expérimentaux. Il est cependant universellement reconnu que ces réactions procèdent par un mécanisme en chaînes. A la théorie en chaînes qui est à la base de presque toutes les interprétations des phénomènes de combustion, on peut reprocher de faire abstraction de l'exothermicité qui les accompagne et qui certainement joue un rôle important.

La théorie thermique, au contraire, ne tient compte que des quantités de chaleur mises en jeu. Mais, en ce qui concerne l'oxydation de basse température, il y a eu très peu de confrontations de cette théorie avec l'expérience. De plus elle se présente sous deux aspects suivant que l'on suppose un gradient de température à l'intérieur du réacteur selon Frank-Kamenetskii (1) ou bien une température uniforme selon Semenov (2). Cette différence est d'importance car elle implique que la réaction se développe de même façon ou non en tous les points du réacteur.

Ces différents points de vue au sujet d'un même phénomène ont retenu notre attention et, joints au fait que la méthode du thermocouple semble bien indiquée pour étudier les réactions d'oxydation, nous ont conduit à suivre la réaction du *n*-pentane et de l'oxygène à l'aide de mesures de température. D'autre part, il est normal de penser qu'une réaction exothermique comme l'est celle que nous envisageons, dépende des propriétés thermiques du milieu réactionnel.

Plusieurs auteurs ont ainsi étudié l'influence des gaz inertes; mais les résultats publiés sont peu concordants et restent purement qualitatifs (21). A notre tour nous avons voulu déterminer l'influence de ces propriétés thermiques, en particulier celle de la conductibilité thermique $\lambda$ et celle de la capacité calorifique à volume constant $\rho c_v$. Pour cela il a été nécessaire d'ajouter des diluants inertes au mélange combustible — comburant. Nous avons employé les gaz rares hélium et argon ainsi que l'azote et le dioxyde de carbone qui se comportent comme des gaz inertes dans nos conditions expérimentales.

Nous avons choisi le pentane comme hydrocarbure car sa « morphologie » est bien connue; il a été étudié de façon approfondie par Malherbe et Walsh (22) et aussi par Lucquin (23) et Ben-Aïm (7).

La plus grande partie de nos expériences a été effectuée avec la soudure du thermocouple située au centre du réacteur, mais le dispositif expérimental que nous avons utilisé nous a permis de suivre l'évolution de la température en d'autres points du réacteur et ainsi de confirmer l'existence d'un gradient de température.

## Méthode expérimentale.

### 1. — *Appareillage.*

L'appareillage est tout à fait classique. Il permet d'étudier les réactions d'oxydation par la méthode statique adaptée de Mallard et Le Chatelier (24). Il est représenté sur la figure 1.

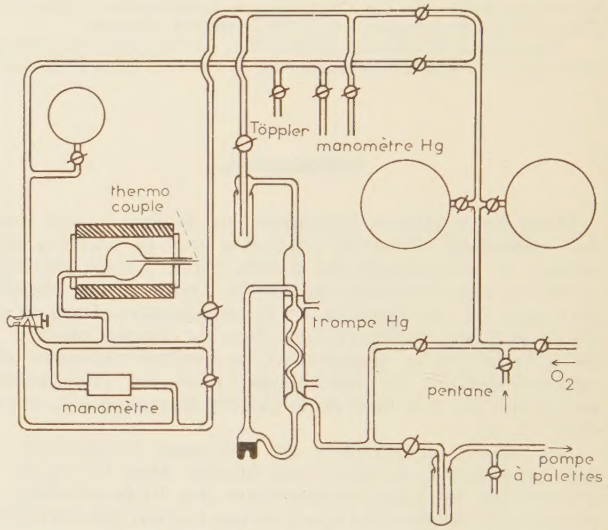


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

Le réacteur est un récipient sphérique en « Pyrex » de 110 cm³. Il est situé à l'intérieur d'un four électrique dont la température est repérée par un thermocouple à 0,5 °C près.

Une pompe à palettes et une trompe à vapeur de mercure à laquelle fait suite un piège à azote liquide permettent d'obtenir un vide de $10^{-4}$ mm Hg. Le temps de pompage entre deux expériences consécutives est de 15 mn.

Les pressions sont mesurées par un manomètre à mercure avec une précision d'environ 0,5 mm Hg.

### 2. — *Méthodes de mesure.*

La réaction est suivie simultanément par des enregistrements de pression et des enregistrements de température.

a) *Mesure des variations de pression.*

Les mesures de pression sont effectuées à l'aide d'un manomètre à variations d'induction mutuelle A.C.B. (type 262 H, ± 100 millibars). Ce manomètre est alimenté par un générateur électronique 3 000 Hz A.C.B.; il est relié à un enregistreur électronique M.E.C.I.

UNIV. LEIDEN BIBL.

b) *Mesure des variations de température.*

Pour suivre l'évolution de la température à l'intérieur du réacteur nous avons donc utilisé un thermocouple chromel-alumel dont le montage expérimental est représenté sur la figure 2.

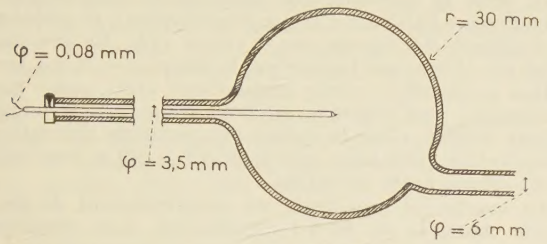


Fig. 2. — Réacteur et montage du thermocouple.

Les fils du thermocouple sont maintenus dans une perle bifilaire en alumine frittée. La sonde thermométrique ainsi constituée peut coulisser le long du tube débouchant dans le réacteur, ce qui permet de faire varier aisément la position de la soudure. D'autre part, un écrou muni d'une vis bloque la perle à la sortie du tube et assure ainsi l'immobilité de la soudure au cours des expériences. L'extrémité du tube est bouchée par du vacoplast qui, tout en laissant passer les fils, donne une étanchéité parfaite au réacteur. Les fils sont reliés à un enregistreur électronique M.E.C.I. par l'intermédiaire d'un cordon compensateur.

Nous avons essayé d'obtenir des soudures suffisamment fines de manière à réduire le plus possible leur inertie thermique et leur capacité calorifique. Nous avons employé, pour ce faire, la méthode préconisée par Sutler et Brock (25). Nous avons obtenu des soudures à peu près sphériques de l'ordre de 0,25 mm de diamètre pour des fils d'un diamètre de 0,08 mm.

Pour nous assurer que le thermocouple chromel-alumel n'avait vraiment pas d'effets catalytiques sur la réaction envisagée nous avons fait les mêmes expériences dans les mêmes conditions avec des thermocouples dont les fils et par conséquent les soudures étaient de tailles différentes; dans tous les cas nous avons toujours obtenu des résultats identiques. De plus, le fait de déplacer la soudure du centre à la paroi du réacteur n'affecte en rien les phénomènes observés.

De ces résultats nous pouvons déduire qu'il existe un état d'équilibre entre la température des gaz et celle de la soudure puisque la différence de capacité calorifique d'une soudure à l'autre ne modifie pas la mesure des températures.

Nous avons calculé la capacité calorifique de la soudure qui nous a servi au cours de notre étude et nous l'avons comparée à celle du mélange réactionnel.

*Capacité calorifique de la soudure.*

$$r = 0{,}0115 \text{ cm et } V = \frac{4}{3}\pi(r)^3 = 6{,}4.10^{-6} \text{ cm}^3$$

8,7 = moyenne des poids spécifiques du chromel et de l'alumel en $g.cm^{-3}$.

Masse du métal = $8{,}7.6{,}4.10^{-6} = 56.10^{-6}$ g.

0,1 = moyenne des chaleurs spécifiques des deux métaux en $cal.g^{-1}.deg^{-1}$.

Capacité calorifique de la soudure = $5{,}6.10^{-6}$ $cal.deg^{-1}$.

*Capacité calorifique du mélange gazeux.*

On peut calculer très approximativement cette valeur. Il semble raisonnable de supposer que le volume gazeux susceptible d'échanger de la chaleur avec la soudure n'excède pas une sphère d'environ 1 cm de diamètre. D'où :

$$r = 0{,}5 \text{ cm} \qquad \text{et} \qquad V = 0{,}5 \text{ cm}^3.$$

Calculons le nombre de moles contenues dans ce volume :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{250}{760} \cdot 0{,}5 \cdot \frac{1}{82} \cdot \frac{1}{573} = 3.10^{-6} \text{ moles}$$

Soit $10^{-6}$ moles de *n*-pentane et $2.10^{-6}$ moles d'oxygène pour une température de 300 °C, une pression de 250 mmHg et pour un mélange composé de 33,3 % de *n*-pentane et 66,7 % d'oxygène. Nous avons adopté pour les capacités calorifiques à volume constant, à 300 °C, les valeurs proposées par Gros (21) :

pour $O_2$ : $C_v = 5{,}6$ $cal.mole^{-1}.deg^{-1}$;

pour $C_5H_{12}$ : $C_v = 45$ $cal.mole^{-1}.deg^{-1}$.

Il vient alors pour la capacité calorifique totale du mélange gazeux :

$$10^{-6}(45 + 2.5{,}6) = 6.10^{-5} \text{ cal.deg}^{-1}.$$

Cette valeur est dix fois supérieure à celle calculée pour la soudure. On peut donc supposer que la quantité de chaleur nécessaire au thermocouple pour suivre les variations de la température ne perturbera pas la mesure de la température elle-même. Lorsque la réaction n'est pas trop rapide, ce qui est notre cas sauf aux hautes températures (340-350 °C), on peut admettre que le thermocouple utilisé suit d'une manière satisfaisante les variations de la température.

### 3. — *Produits utilisés.*

Le pentane provient de la « Phillips Petroleum Company » avec la mention « pure grade 99 % ». Sa principale impureté est l'isopentane. On l'introduit dans les réserves par distillation sous vide après condensation dans l'azote liquide et évaporation fractionnée.

L'oxygène, l'azote, l'argon et le dioxyde de carbone ont été fournis par l'air liquide et l'hélium par Airco (USA) :

— $O_2$ : pureté assurée à 99,98 %; impuretés principales : $N_2$, Ar, $H_2O$, Kr.

— $N_2$ : type « R »; impuretés : $O_2$ et $H_2O < 10$ ppm.

— Ar : type « U »; impuretés : $O_2$ et $H_2O < 5$ ppm; pur à 99,995 %.

— $CO_2$ : pur à 99,5 %; impuretés : $H_2O < 170$ mg/m³.

— He : pur à 99 %.

### 4. — *Systèmes chimiques étudiés.*

Nous avons entrepris d'étudier le mélange combustible-comburant constitué d'une partie de pentane et de deux parties d'oxygène; nous le désignons par mélange 1-2. Nous avons choisi ce mélange car ses différents domaines d'oxydation sont bien délimités et pour cette concentration le pentane présente le domaine de flammes froides le plus étendu (23). C'est à ce mélange de base que nous avons ajouté les diluants inertes suivants : hélium, argon, azote et dioxyde de carbone dans des proportions croissantes.

Pour chaque gaz inerte nous avons étudié les systèmes indiqués par le tableau I.

La détermination des limites (pression-température) de première flamme froide a fait l'objet d'un travail préliminaire pour chacun de ces mélanges. En effet, il nous était nécessaire de connaître, en premier lieu, les limites des domaines de réaction lente et de flammes froides pour nos conditions expérimentales.

D'une façon générale les diagrammes que nous avons obtenus sont en accord avec ceux de Legrand (26) et

TABLEAU I

| 1-2-$n$ | % $n$-$C_5H_{12}$ | % $O_2$ | % inerte |
|---|---|---|---|
| 1-2-0 | 33,3 | 66,7 | 0 |
| 1-2-3 | 16,7 | 33,3 | 50,0 |
| 1-2-6 | 11,1 | 22,2 | 66,7 |
| 1-2-12 | 6,7 | 13,3 | 80,0 |
| 1-2-24 | 3,7 | 7,4 | 88,9 |
| 1-2-42 | 2,2 | 4,5 | 93,3 |

($n$ représente le nombre de moles de gaz inerte ajoutées par mole de pentane.)

ceux de Gros (21). L'addition d'hélium au mélange 1-2 élève les pressions critiques limites de manière importante et d'autant plus que le pourcentage du gaz inerte est plus grand. L'influence du dioxyde de carbone est la même quoique moins sensible. L'azote n'a que peu d'effet et l'argon diminue légèrement mais nettement les pressions critiques limites.

Le mélange 1-2-42 n'a été étudié que pour l'hélium.

5. — *Allure des enregistrements.*

La figure 3 groupe des enregistrements représentant

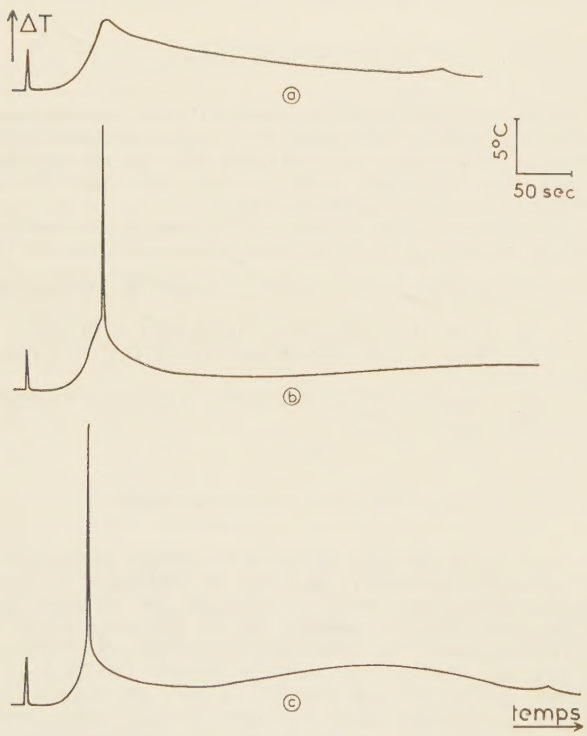


Fig. 3. — Enregistrements de température. Mélange 1-2-6 : 11,1 % de $n$-$C_5H_{12}$, 22,2 % de $O_2$ et 66,7 % de Ar. $T_0$=268 °C.

*a*) Réaction lente : P = 260 mm Hg.
*b*) Flamme froide : P = 264 mm Hg.
*c*) Flamme froide : P = 325 mm Hg.

l'évolution de la température au cours de la réaction lente et de l'explosion froide au centre du réacteur. Ces enregistrements correspondent aux courbes de ΔT en fonction du temps $t$. Ils sont en tous points comparables à ceux déjà décrits par Ben-Aïm (7); mais ces derniers ont été réalisés à l'aide d'un thermomètre à résistance.

La courbe (*a*) est un enregistrement de réaction lente. Nous y voyons d'abord une variation brusque de la température consécutive à l'introduction du mélange gazeux frais dans le réacteur; par suite de la compression qui accompagne l'opération il y a échauffement, ce phénomène a d'ailleurs été signalé par Vanpee (12). Ce pic permet ainsi de déterminer facilement le temps $t = 0$. La température se stabilise ensuite rapidement, croît, passe par un maximum, puis retrouve au bout d'un certain temps sa valeur initiale. C'est la valeur maximale de l'élévation de température, que nous appelons $\Delta T_M$, qui a particulièrement retenu notre attention.

La courbe (*b*) représente un enregistrement de flamme froide. Après le pic dû à l'introduction, nous remarquons une lente montée de la température correspondant à une réaction lente; puis, il y a une cassure nette traduisant le passage du régime de l'oxydation à celui de la combustion. Ensuite, il apparaît un pic de température important qui est produit par la flamme. Celle-ci est suivie d'une nouvelle réaction lente. Si, à température initiale constante, on augmente la pression initiale de mélange réactionnel, cette réaction lente prend de plus en plus d'importance et finit par donner une seconde flamme froide. Les deux flammes froides sont elles-mêmes suivies d'une autre réaction lente qui, à son tour, conduit à une troisième flamme froide. On peut obtenir ainsi jusqu'à cinq flammes (7). Mais notre but n'étant pas l'étude du domaine d'explosion nous nous sommes limités à deux et parfois trois flammes froides et dans certaines conditions seulement : vers 320-350 °C leurs pressions critiques limites sont peu élevées, donc faciles à atteindre.

La cassure précédant la flamme n'apparaît pas sur tous les enregistrements. Elle ne se produit que vers les basses températures du domaine que nous étudions et près de la limite d'explosion. Ainsi à des pressions supérieures à la pression critique on ne l'observe plus (courbe 3 *c*). Cette cassure indique que les conditions critiques nécessaires pour qu'il y ait inflammation du milieu réactionnel sont atteintes. Affens, Johnson et Carhart (6) ont remarqué aussi un point anguleux sur leurs enregistrements et ont déterminé à partir de ce point les élévations de température critiques d'explosion de l'hexane et de ses isomères. Vanpee (12), Bonner et Tipper (17) et Ben-Aïm (7) signalent encore son existence.

Dans les régions où nous ne distinguons plus le passage entre les deux régimes de combustion c'est que les conditions critiques sont atteintes trop rapidement pour que le système enregistreur puisse déceler la cassure ou bien que celles-ci existent déjà dès l'entrée des gaz dans le réacteur de par les conditions initiales.

Dans le domaine du coefficient négatif de température une difficulté intervient; il n'est plus possible de distinguer la réaction lente de la flamme, les deux phénomènes prennent la même allure. Il s'ensuit une imprécision assez grande dans la détermination des limites. Nous avons constaté que plus le mélange est dilué, plus cette imprécision est grande.

Il faut noter aussi sur les enregistrements 3 *a* et 3 *c* un accident qui se produit en fin de réaction. Il s'agit d'une diminution brusque de la vitesse précédée par un léger pic de température. Ce pic correspond au « pic d'arrêt » mis en évidence par Lucquin (27) puis étudié par Lefebvre et Lucquin (28). Pour la concentration en pentane de nos mélanges, il est peu important (29). On ne voit pas de « pic d'arrêt » sur la courbe 3 *b* car la réaction lente qui suit la flamme froide est très peu importante et très « lente » et l'enregistrement a été arrêté avant la fin de la réaction.

Les enregistrements de pression ont seulement servi de confirmation aux résultats obtenus avec ceux de température quant à la détermination des limites. Mais vers le domaine du coefficient négatif de température, ils sont également imprécis.

**Résultats expérimentaux.**

1. — *Étude de l'élévation de température maximale atteinte par la réaction lente* $\Delta T_M$.

A partir d'enregistrements comme ceux de la figure 3 nous avons pu suivre la variation de la température au cours de la réaction lente. Par suite de la consommation des réactifs et des pertes de chaleur à la paroi, la température passe par un maximum ($\Delta T_M$). Nous avons mesuré $\Delta T_M$ et étudié la variation de cette grandeur en fonction des différents paramètres du système : température et pression initiales, propriétés thermiques du milieu gazeux c'est-à-dire nature et concentration du diluant.

a) *Variation de* $\Delta T_M$ *avec la pression initiale* $P_0$.

Pour chacun des mélanges du tableau I nous avons établi les courbes : $\Delta T_M = f(P_0)$ à température initiale constante. Pour ce faire nous avons décrit des isothermes en diminuant lentement la pression $P_0$ à partir de la limite d'explosion. Vers les basses pressions, les faibles effets thermiques qui accompagnent alors la réaction entrent dans la limite d'erreur inhérente à notre système de mesure : pour une pression de quelques mm Hg l'élévation de température est de l'ordre de 1 °C. Les variations de pression correspondantes sont aussi très faibles. Il a donc été impossible de déterminer la limite réactionnelle pour nos conditions expérimentales, tout au moins jusqu'au domaine du coefficient négatif de température à partir duquel elle semble se relever légèrement. Il nous est seulement permis de dire qu'elle est très basse et certainement inférieure à quelques mm Hg dans le domaine étudié.

La figure 4 montre les courbes représentant la variation de $\Delta T_M$ en fonction de $P_0$ pour le mélange contenant 11,1 % de *n*-pentane, 22,2 % d'oxygène et 66,7 % d'hélium (c'est-à-dire un mélange 1-2-6). La figure 5 correspond au mélange 1-2-3 avec l'argon comme gaz inerte. Un faisceau de courbes semblables a été établi pour chacun des mélanges mentionnés tableau I.

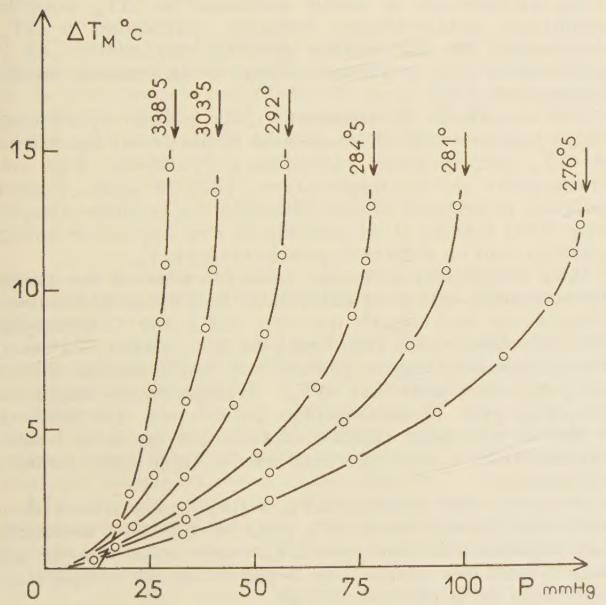


Fig. 4. — Élévation maximale de température de la réaction lente, au centre du réacteur, en fonction de $P_0$ (pression initiale de mélange 1-2) à différentes températures initiales. Mélange 1-2-6 : 11,1 % de *n*-$C_5H_{12}$, 22,2 % de $O_2$ et 66,7 % de He.

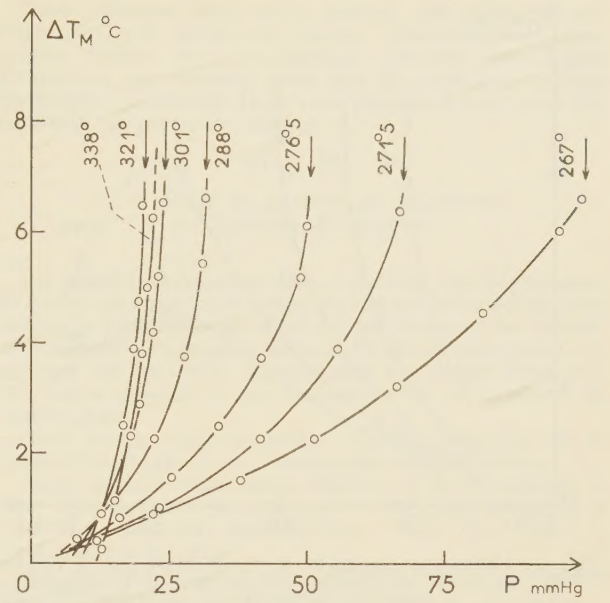


Fig. 5. — Élévation maximale de température de la réaction lente, au centre du réacteur, en fonction de $P_0$ (pression initiale de mélange 1-2) à différentes températures initiales. Mélange 1-2-3 : 16,7 % de *n*-$C_5H_{12}$, 33,3 % de $O_2$ et 50 % de Ar.

Sur les figures 4 et 5 les flèches indiquent les pressions paramétriques critiques d'explosion.

$P_0$ correspond toujours à la pression pentane-oxygène, soit à la pression de mélange 1-2; de cette manière les courbes sont directement comparables quel que soit le pourcentage de gaz inerte contenu dans le mélange.

Il apparaît immédiatement, en étudiant ces courbes, que pour chaque mélange et pour une température initiale donnée $\Delta T_M$ croît avec la pression $P_0$. Cependant la croissance de $\Delta T_M$ est bornée puisque lorsque $P_0$ augmente une flamme froide prend naissance et que de ce fait l'élévation de température passe brusquement à des valeurs beaucoup plus élevées. Nous n'avons d'ailleurs pas pu mesurer les variations de température qui accompagnent les flammes car celles-ci sont trop rapides pour que le thermocouple et le système enregistreur puissent les suivre avec exactitude. On constate aussi que pour un mélange donné la valeur maximale de $\Delta T_M$ reste à peu près la même quelle que soit la température. Par exemple : pour le mélange 1-2-6 avec hélium les valeurs les plus élevées de $\Delta T_M$ sont de l'ordre de 13 à 14 °C.

b) *Variation de* $\Delta T_M$ *avec la température initiale* $T_0$.

Pour chaque mélange et pour une pression initiale donnée $\Delta T_M$ croît avec $T_0$. Cette croissance se trouve limitée comme précédemment par l'apparition d'une flamme lorsque $T_0$ continue à augmenter; elle l'est aussi par le coefficient négatif de température. Dans le premier cas $\Delta T_M$ atteint pour les conditions critiques sa valeur limite. Dans le second cas $\Delta T_M$ croît avec $T_0$, passe par un maximum, puis décroît comme le montrent les courbes de la figure 5 : l'isotherme 338 °C coupe les isothermes inférieures. Pour mettre en évidence de façon plus satisfaisante le fait que $\Delta T_M$, comme tous les phénomènes liés à la combustion de basse température des hydrocarbures, présente un coefficient négatif de température, nous avons à partir des courbes précédentes tracé les courbes : $\Delta T_M = f(T_0)$ à pression initiale constante. Elles sont représentées figure 6. Il est facile de noter alors que pour

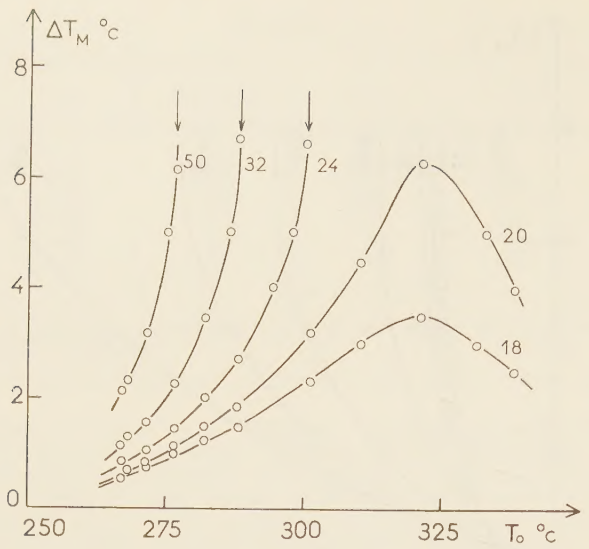


Fig. 6. — Élévation maximale de température de la réaction lente, au centre du réacteur, en fonction de la température initiale $T_0$, à différentes pressions initiales. Mélange 1-2-3 : 16,7 % de $n$-$C_5H_{12}$, 33,3 % de $O_2$ et 50 % de Ar.

des pressions allant jusqu'à environ 20 mm Hg, $\Delta T_M$ passe par un maximum en fonction de $T_0$. Il est évident que ceci n'a lieu que pour de faibles pressions; à plus haute pression et aux températures du domaine du coefficient négatif de température, il y a explosion.

c) *Variation de $\Delta T_M$ avec la nature et la concentration du diluant.*

A température initiale et pression initiale de mélange 1-2 constantes, $\Delta T_M$ varie avec la nature et la pression du gaz inerte.

Avec l'addition d'hélium $\Delta T_M$ diminue et d'autant plus que la pression de ce diluant est plus grande.

Le dioxyde de carbone a la même influence que l'hélium, mais cette influence est de moindre importance.

Avec l'argon, au contraire, $\Delta T_M$ augmente. L'effet de ce gaz inerte devient aussi de plus en plus grand au fur et à mesure que son pourcentage dans le mélange augmente.

Avec l'azote, comme avec l'argon, $\Delta T_M$ croît, mais de façon peu sensible.

Ces résultats sur l'influence des gaz inertes sont en accord avec l'étude théorique qu'en a fait Benson (30).

Ces résultats montrent encore que l'hélium et le dioxyde de carbone favorisent les pertes de chaleur alors que l'azote et l'argon s'y opposent puisque, dans les mêmes conditions de température et de pression de mélange 1-2, les effets thermiques diminuent ou augmentent. On remarque aussi que les diluants qui favorisent les pertes de chaleur sont aussi ceux qui relèvent les limites d'explosion. En empêchant la chaleur de s'accumuler ils inhibent la réaction et par conséquent l'autoaccélération du mécanisme conduisant à la rupture de l'équilibre thermique, cette rupture étant certainement une des causes de l'explosion. Pour avoir lieu, l'explosion nécessite alors une plus grande quantité de mélange combustible-comburant. Il en va différemment pour les gaz inertes qui comme l'argon s'opposent aux pertes de chaleur et permettent ainsi que les conditions critiques soient plus rapidement atteintes. L'azote qui a peu d'influence sur les quantités de chaleur mises en jeu au cours de la réaction n'affecte que très peu les limites elles-mêmes.

Il apparaît donc nécessaire de tenir compte des propriétés thermiques du milieu réactionnel si l'on veut tenter d'approfondir le mécanisme des réactions de combustion.

2. — *Étude de l'élévation de température critique $\Delta T_{cr}$.*

La théorie thermique de l'explosion de Frank-Kamenetskii prévoit que l'explosion se produira dans le milieu réactionnel lorsque l'élévation de température atteindra une valeur critique. Nous désignerons par $\Delta T_{cr}$ cette valeur correspondant au dispositif que nous avons utilisé. Nous avons évidemment essayé d'obtenir une détermination expérimentale de cette grandeur très importante d'un point de vue théorique.

a) *Détermination de $\Delta T_{cr}$.*

Deux méthodes étaient à priori possibles.

La méthode « directe » déjà utilisée par Ben-Aïm (7) et aussi par Affens, Johnson et Carhart (6), consiste à suivre l'évolution de la température d'une réaction conduisant à une explosion et à mesurer la valeur de $\Delta T$ à l'instant précis où la réaction lente se transforme en explosion A cet instant, il apparaît sur les enregistrements de température (fig. 3, courbe *b*), comme nous l'avons fait remarquer auparavant, une cassure nette qui précède immédiatement le pic produit par la flamme. A la cassure correspond la valeur de l'élévation de température critique. Mais cette méthode n'est utilisable que dans un tout petit domaine de température puisque lorsque celle-ci augmente nous n'enregistrons plus de cassure.

Cette méthode, dans le domaine où elle est utilisable, nous a cependant servi de vérification aux déterminations de $\Delta T_{cr}$ que nous avons effectuées à l'aide de la méthode que nous appellerons « indirecte ». Ces deux méthodes sont d'ailleurs tout à fait en accord quant aux résultats obtenus.

La méthode « indirecte » est basée sur l'utilisation des courbes de $\Delta T_M$ en fonction de la pression initiale $P_0$. En effet, il est naturel de penser que la condition critique est juste satisfaite à la limite du domaine d'explosion. Si l'on admet qu'elle correspond à une valeur critique de $\Delta T$, il en découle que la valeur maximale de $\Delta T_M$ pour les conditions paramétriques critiques correspond à $\Delta T_{cr}$. Autrement dit, les courbes de $\Delta T_M$ en fonction de $P_0$ extrapolées pour la valeur critique de la pression initiale fournissent $\Delta T_{cr}$.

Cette méthode de mesure de $\Delta T_{cr}$ présente l'avantage de ne pas nécessiter de correction d'inertie car les valeurs de $\Delta T_M$ correspondent justement à l'existence d'un état stationnaire de la température. D'autre part, l'extrapolation ne présente aucune difficulté car, la limite d'explosion étant établie, il est possible de s'en approcher autant que l'on veut en réglant la pression initiale $P_0$.

Aux températures élevées, nous rencontrons les mêmes inconvénients que pour déterminer les limites de flammes. Nous avons déjà signalé que vers 325 à 350 °C le passage de la réaction lente à l'explosion est très peu net; il s'ensuit une imprécision assez grande sur les pressions limites et par conséquent sur $\Delta T_{cr}$. L'imprécision augmente toujours avec le pourcentage de diluant. La méthode « directe » ne peut être d'aucun secours car à ces températures il n'y a plus de transition décelable entre les deux mécanismes.

A partir des courbes $\Delta T_M = f(P_0)$ nous avons donc déterminé les valeurs de $\Delta T_{cr}$ pour les différents mélanges. Ces courbes montrent que $\Delta T_{cr}$ varie avec chaque gaz inerte mais ne semble pas dépendre de la température initiale ni de la pression initiale.

Dans le tableau II nous avons rassemblé les valeurs de $\Delta T_{cr}$ obtenues. Toutes ces valeurs correspondent à l'élévation de température critique au centre du réacteur.

b) *Influence des gaz inertes sur $\Delta T_{cr}$.*

D'après le tableau II, il apparaît que l'élévation de température critique varie avec la concentration et la nature du diluant; ceci met bien en évidence que les propriétés thermiques du système gazeux affectent les conditions critiques conduisant à l'explosion.

TABLEAU II

($\Delta T_{cr}$ *en* °C *au centre du réacteur.*)

| Inerte | 1-2-0 | 1-2-3 | 1-2-6 | 1-2-12 | 1-2-24 |
|---|---|---|---|---|---|
| He ..... | 7,5-8,5 | 10-11 | 13-14 | 15-16 | 18,5-19,5 |
| $N_2$ ..... | — — | 7,5-8,5 | 8-9 | 7,5-8,5 | 6,5-7,5 |
| Ar ..... | — — | 6,25-6,75 | 6,25-6,75 | 6-6,5 | 5,5-6 |
| $CO_2$ .... | — — | 6,5-7,5 | 6,5-7,5 | 6,25-6,75 | 5,75-6,25 |

Ainsi pour le mélange 1-2 nous avons une valeur de $\Delta T_{cr}$ comprise entre 7,5 et 8,5 °C. L'addition d'hélium à ce mélange en quantités croissantes élève $\Delta T_{cr}$ qui atteint près de 20 °C pour 88,9 % d'hélium. L'effet de l'azote est pratiquement nul sauf aux hautes concentrations où $\Delta T_{cr}$ diminue légèrement. L'argon et le dioxyde de carbone provoquent un abaissement de $\Delta T_{cr}$; cette influence est plus sensible pour les mélanges très concentrés en gaz inerte.

Ces résultats ne sont pas tout à fait en accord avec ceux de Vanpee (12). En effet, cet auteur a mesuré les élévations de température critiques d'explosion du formaldéhyde dans l'oxygène pour le mélange combustible-comburant pur et pour des mélanges contenant des diluants (hélium, argon, azote). Dans ce cas, l'argon ne fait pas varier $\Delta T_{cr}$ tandis que l'hélium et l'azote la font croître et dans les mêmes proportions. Il est vrai qu'il ne s'agit pas là d'un hydrocarbure et que la température à laquelle cette étude a été faite (520 °C) est plus élevée que celles auxquelles nous avons effectué notre travail sur l'oxydation du pentane.

c) *Considérations sur l'élévation de température critique* $\Delta T_{cr}$.

$\Delta T_{cr}$ reste pratiquement constante le long de la limite. Cette grandeur semble donc à peu près indépendante de la température contrairement à ce que laisse prévoir la relation établie par Semenov (2) et Frank-Kamenetskii (1) suivant la théorie thermique et qui s'écrit :

$$\Delta T_{cr} = a \cdot \frac{RT_0^2}{E}$$

avec $a = 1$ selon Semenov et $a = 1{,}61$ selon Frank-Kamenetskii pour $\Delta T_{cr}$ calculée au centre d'un réacteur sphérique.

D'autre part, nos valeurs de $\Delta T_{cr}$ sont toujours nettement inférieures à celles que l'on peut calculer à partir de l'équation précédente si l'on prend $E = 40$ kcal (23).

Cependant la valeur expérimentale de $\Delta T_{cr}$ que nous avons mesurée pour le mélange 1-2 est de l'ordre de celles qu'ont trouvées Affens, Johnson et Carhart (6) pour des hydrocarbures à chaîne linéaire.

$\Delta T_{cr}$ dépend des propriétés thermiques du milieu réactionnel puisqu'elle varie avec la nature et la concentration du diluant, ce que ne prévoit pas la théorie thermique.

Il faut noter aussi que l'addition de gaz inertes joue sur $\Delta T_{cr}$ le rôle inverse de celui qu'elle joue sur $\Delta T_M$. Ainsi, l'hélium fait décroître $\Delta T_M$ et croître $\Delta T_{cr}$. Avec l'argon et l'azote il se produit le contraire. Seul $CO_2$ fait varier les deux grandeurs dans le même sens.

Enfin, l'hélium, l'argon et l'azote ont sur l'élévation de température critique la même influence que sur les pressions paramétriques limites : l'hélium qui provoque un relèvement important des limites relève aussi $\Delta T_{cr}$, l'argon abaisse limites et $\Delta T_{cr}$. Mais, le dioxyde de carbone se distingue encore des autres gaz inertes puisque s'il fait augmenter les pressions limites, il fait décroître l'élévation de température critique.

Nous pouvons dire, qu'en général, les mélanges qui s'opposent aux pertes de chaleur présentent une plus grande facilité pour s'enflammer puisque leur limite d'explosion est abaissée ainsi que la condition critique thermique à atteindre. Il en va inversement pour ceux qui facilitent les pertes de chaleur.

### 3. — *Étude du gradient de température à l'intérieur du réacteur.*

La théorie thermique des explosions développée par Semenov (2) suppose une température uniforme du mélange gazeux à l'intérieur du réacteur, les échanges de chaleur ne se faisant qu'à la paroi. Celle de Frank-Kamenetskii (1) suppose, au contraire, des échanges de chaleur dans tout le volume gazeux ce qui entraîne alors un gradient de température.

Nous avons voulu soumettre ce point important de la théorie thermique à une vérification expérimentale.

Dans ce but nous avons déplacé le thermocouple le long d'un diamètre du réacteur et suivi l'évolution de la température en deux autres points : à $x = r/2$ et à $x = r$, c'est-à-dire à la paroi.

$x$ = distance entre un point quelconque situé à l'intérieur du réacteur et le centre de ce réacteur.

$r$ = rayon du réacteur.

a) *Mesure de la température à la distance* $x = r/2$.

Pour cette position de la soudure du thermocouple, nous avons étudié le mélange 1-2 et pour chacun des deux gaz inertes hélium et argon, les mélanges suivants :

1-2-3, 1-2-6, 1-2-12, 1-2-24.

De la même manière que pour les mesures de température effectuées au centre du réacteur, nous avons établi les courbes représentant la variation de $\Delta T_M$ en fonction de $P_0$ la pression initiale 1-2, à température initiale constante et déterminé les valeurs de $\Delta T_{cr}$. Ces valeurs sont représentées tableau III.

TABLEAU III

($\Delta T_{cr}$ *à* $r/2$ *en* °C.)

| Inerte | 1-2-0 | 1-2-3 | 1-2-6 | 1-2-12 | 1-2-24 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ar ..... | 4-6 | 4,5-5,5 | 4,5-5,5 | 4,5-5 | 4,5-5 |
| He ..... | — | 6,5-7,5 | 8,5-9,5 | 9,5-10,5 | 11,5-12,5 |

Les résultats de ce tableau montrent que $\Delta T_{cr}$ $(r/2)$, pour les mélanges contenant de l'hélium, augmente avec le pourcentage de diluant comme cela est le cas pour les valeurs de $\Delta T_{cr}$ (centre) (cf. tableau II). Au contraire avec l'argon on ne remarque pas de variation notable mais celle-ci est déjà assez faible pour les valeurs maximales de $\Delta T_{cr}$, c'est-à-dire pour $\Delta T_{cr}$ mesurée au centre du réacteur (Cf. tableau II).

Si l'on compare les valeurs de $\Delta T_{cr}$ des tableaux II et III, on s'aperçoit qu'il y a une nette décroissance de l'élévation de température lorsqu'on passe du centre du réacteur à la distance $x = r/2$. Bien entendu, il en va de même pour $\Delta T_M$.

b) *Mesure de la température à la paroi,* $x = r$.

A la paroi, nous avons mesuré les variations de température pour les systèmes suivants : 1-2, 1-2-6, 1-2-24, les diluants employés étant toujours l'hélium et l'argon.

Dans ce cas, les variations de température sont faibles quelle que soit la pression initiale du mélange gazeux : 1 à 2 °C pour les mélanges contenant de l'argon et 1 à 2,5 °C pour ceux contenant de l'hélium. Il est donc pratiquement impossible de déterminer avec précision la valeur de $\Delta T_{cr}$ en ce point du réacteur; nous pouvons néanmoins affirmer qu'elle est très faible.

Nous constatons cependant que même à très basse pression il y a une élévation de température d'environ 1 °C. Cela est dû au fait qu'il existe un écart de température d'à peu près 1 °C entre le centre du réacteur et la paroi lorsque celui-là est vide. Cette différence disparaît par homogénéisation de la température par conduction quand on introduit un gaz, même sous faible pression, et sans qu'il y ait une quelconque réaction chimique dégageant de la chaleur. Cet écart de température s'ajoute, ici, à l'effet thermique produit par l'évolution de la réaction elle-même. Il apparaît sur nos enregistrements et par conséquent on le retrouve sur les courbes.

Les mesures de température que nous avons effectuées au centre du réacteur, à mi-chemin entre le centre et la paroi et à la paroi mettent en évidence qu'il existe réellement un gradient de température au sein du milieu réactionnel. Ces résultats confirment les travaux de Vanpee (12). Cet auteur a lui aussi montré l'existence d'un gradient de température au sein de gaz en combustion mais les mesures ont été faites en deux points seulement du réacteur qui était d'ailleurs cylindrique : au centre et à 0,43 cm de la paroi. De plus le système de mesure était différent du nôtre puisqu'il s'agissait d'un thermomètre à résistance constitué d'un fil de tungstène.

Les gradients de température qui s'établissent au cours de réactions lentes n'ont pas fait l'objet de beaucoup d'études. Et cependant Benson (30) a montré qu'ils pouvaient être une source importante d'erreurs lors des estimations de constantes de vitesse ou d'énergie d'activation. Il paraît donc difficile d'étudier ces réactions sans tenir compte des effets thermiques qui les accompagnent.

## Conclusion.

La méthode utilisée au cours de ce travail permet d'obtenir commodément une étude cinétique d'une réaction complexe. Elle présente, en outre, l'avantage d'être d'une réalisation simple.

A l'aide de cette méthode, nous avons pu mettre en évidence le caractère exothermique de la réaction lente d'un hydrocarbure dans l'oxygène dans tout le domaine d'oxydation de basse température et le fait qu'il découle de cette exothermicité un gradient de température important. Nous avons obtenu aussi des renseignements intéressants sur la condition critique thermique de l'explosion et sur l'influence des propriétés thermiques du milieu réactionnel sur l'évolution des réactions de combustion.

Ultérieurement, nous donnerons une interprétation des résultats obtenus; nous verrons comment relier théoriquement l'élévation maximale de température atteinte par la réaction lente $\Delta T_M$ et l'élévation de température critique $\Delta T_{cr}$ aux différents paramètres du système : $P_0$, $T_0$, $T_M$ et aux propriétés physiques du milieu comme la conductibilité thermique $\lambda$ et la capacité calorifique à volume constant $\rho c_v$.

### Bibliographie.


(1) D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton, 1955.
(2) N. N. Semenov, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford, Clarendon Press, 1935.
(3) D. Downs, J. C. Street et R. W. Wheeler, *Fuel*, 1953, **32**, 279.
(4) R. H. Burgess et J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 1015.
(5) W. A. Affens, J. E. Johnson et H. W. Carhart, U. S. Naval Research Laboratory, Report 5437, 1960.
(6) W. A. Affens, J. E. Johnson et H. W. Carhart; U. S. Nacal Research Laboratory, Report 5566, 1960.
(7) R. Ben-Aïm, *Thèse*, Paris, 1960; *J. chim. Phys.*, 1960, **57**, 683.
(8) G. H. Meguerian, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1020.
(9) F. J. Weinberg, *Optics of Flames*, Butterworths, London, 1963.
(10) M. Vanpee, *Bull. Soc. chim. belges*, 1953, **62**, 285.
(11) M. Vanpee, *Bull. Soc. chim. belges*, 1953, **62**, 468.
(12) M. Vanpee, *Bull. Soc. chim. belges*, 1955, **64**, 235.
(13) J. E. Johnson, J. W. Crellin et H. W. Carhart, *Ind. Engng. Chem.*, 1952, **44**, 1612.
(14) J. H. Knox et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1954, **221**, 151.
(15) J. F. Bussert, *Combustion and Flame*, 1962, **6**, 245.
(16) J. C. Robb et M. Shahin, *J. Inst. Petrol.*, 1958, **44**, 283.
(17) B. H. Bonner et C. F. H. Tipper, *Combustion and Flame*, 1965, **9**, 317.
(18) A. P. Zeelenberg et H. W. de Bruijn, *Combustion and Flame*, 1965, **9**, 281.
(19) N. N. Semenov, *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1958.
(20) L. O. Olsen, Preprint 524 G, Fuel Abstr. Current Titles 3 (9), *Abstr.*, N° 6792, 1962.
(21) M. Gros, En cours de préapration.
(22) F. E. Malherbe et A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 824; 1950, **46**, 835.
(23) M. Lucquin, *Thèse*, Paris, 1956; *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1957, **12**, 1079; 1957, **12**, 1168.
(24) E. Mallard et H. Le Chatelier, *Ann. des Mines*, 1883, **4**, 274.
(25) D. M. Sutler et J. E. Brock, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1953, **63**, 266.
(26) C. Legrand, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1959.
(27) M. Lucquin, *J. chim. Phys.*, 1958, **55**, 827.
(28) M. Lefebvre et M. Lucquin, *J. chim. Phys.*, 1965, **62**, 775; 1965, **62**, 784.
(29) F. Langrand, *Diplôme d'Études Approfondies*, Lille, 1965.
(30) S. W. Benson, *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 46.


Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*. Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917 2e trimestre 1967.
Masson et Cie éditeurs, Paris.
*Imprimé en France.*